

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188732

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 290/06	M R Y		C 0 8 F 290/06	M R Y
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
11/10	P T V		11/10	P T V

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平8-357289	(71) 出願人	591194034 レックスマーク・インターナショナル・インコーポレーテッド LEXMARK INTERNATIONAL, INC アメリカ合衆国 40511 ケンタッキー、 レキシントン、ノース・ウェスト、ニュー・サークル・ロード 740
(22) 出願日	平成8年(1996)12月26日	(72) 発明者	ブラッドリー・レオナルド・ビーチ アメリカ合衆国 40505 ケンタッキー、 レキシントン、ホーソーン・レーン 1757
(31) 優先権主張番号	0 8 / 5 7 8, 1 3 8	(74) 代理人	弁理士 大橋 邦彦
(32) 優先日	1995年12月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(31) 優先権主張番号	0 8 / 6 6 7, 2 6 9		
(32) 優先日	1996年6月20日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料インク用重合体分散剤

(57) 【要約】

【課題】 優れた安定性、印刷特性、耐水性、耐光性、光学密度、及びプリンタ使用中の保守特性を有する、顔料インク用重合体分散剤を提供する。

【解決手段】 分散剤は、(1)親水性重合体セグメント、(2)加水分解に安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合体セグメント、(3)反応性界面活性剤高分子体、保護コロイド高分子体、又は非シロキシル疎水性モノマーなどの安定化セグメント、を含むグラフト共重合体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 約1,500～約20,000の分子量を有し、(a)親水性重合体セグメントと(b)約400～約3,000の分子量を有し、加水分解に対して安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合体セグメントと、(c)約200～約2,000の分子量を有し、反応性界面活性剤高分子体、保護コロイド高分子体、及び非シロキシル疎水性単量体からなる群から選択された安定化セグメントとを含む、グラフト共重合体。

【請求項2】 前記親水性重合体セグメントの親水性単量体単位：疎水性重合体セグメントで表わされる重量比が約10：1～約100：1であり、前記疎水性重合体セグメント：安定化セグメントで表わされる重量比が約1：0.5～約1：5であることを特徴とする、請求項1に記載の共重合体。

【請求項3】 前記親水性重合体セグメントがカルボキシル置換基を含有することを特徴とする、請求項2に記載の共重合体。

【請求項4】 前記疎水性重合体セグメントがアクリロイル基又はメタクリロイル基を末端基とするポリジアルキルシロキサン高分子体であることを特徴とする、請求項3に記載の共重合体。

【請求項5】 前記安定化セグメントが、ステアシルアクリレート、ステアシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ノニルフェノールアクリレート、ノニルフェノールメタクリレート、 $n$ が約1～約40であるノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ) $n$ メタクリレート； $n$ が約1～約40であるノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ) $n$ アクリレート； $n$ が約5～約40であるメトキシポリ(エチレンオキシ) $n$ メタクリレート； $n$ が約5～約40であるメトキシポリ(エチレンオキシ) $n$ アクリレート； $n$ が約1～約20であるステアシルオキシポリ(エチレンオキシ) $n$ メタクリレート； $n$ が約1～約20であるステアシルオキシポリ(エチレンオキシ) $n$ アクリレー

ト；フッ素化C1-C18アルキルメタクリレート；フッ素化C1-C18アルキルアクリレート；ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルメタクリレート；ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート；ポリ(プロピレングリコール)4-ノニルフェノールエーテルメタクリレート；ポリ(プロピレングリコール)4-ノニルフェノールエーテルアクリレート；末端にメタクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；末端にアクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；及びこれらの混合物からなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項4に記載の共重合体。

【請求項6】 前記親水性重合体セグメントがアクリレート又はメタクリレート重合体であることを特徴とする、請求項5に記載の共重合体。

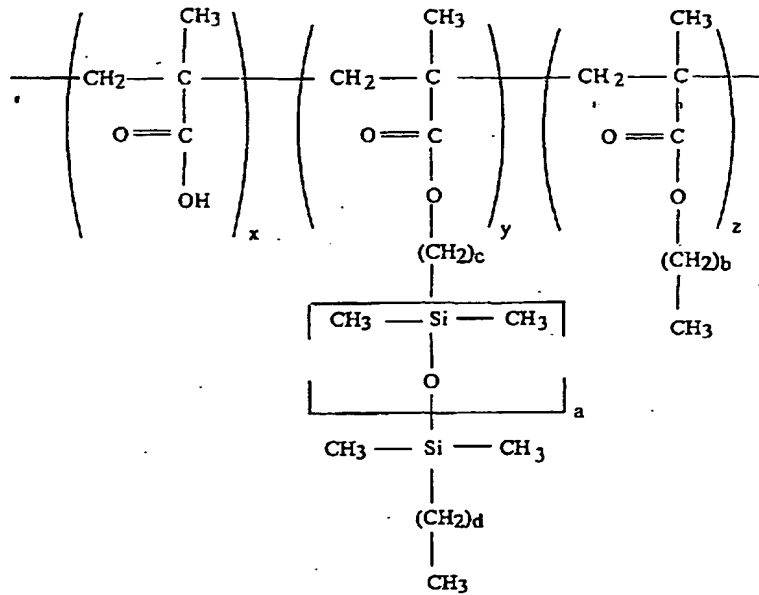
【請求項7】 前記疎水性重合体セグメントが、約400～約2,000の分子量を有し、かつ、ジメチルポリシロキシ置換基を有することを特徴とする、請求項6に記載の共重合体。

【請求項8】 前記共重合体が、約2,000～約10,000の分子量を有することを特徴とする、請求項7に記載の共重合体。

【請求項9】 前記安定化セグメントが、ステアシルメタクリレート、ステアシルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ノニルフェノールPEG-10メタクリレート、トリメチルシロキシ基を末端基とするPEG4-5メタクリレート、PEG4-ノニルフェノールアクリレート、及びトリヒドロパーフルオロウンデシルメタクリレートからなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項8に記載の共重合体。

【請求項10】 下記の式の構造単位を主鎖に有することを特徴とする、請求項1に記載の共重合体。

【化1】



式中、xは約5～約100、yは約1～約2、zは約1～約5、aは約3～約45、bは約3～約29、cは約2～約8、dは0～約7である。

【請求項11】 連鎖移動セグメントがC4～C18のアルキルチオール基から選択されたものであることを特徴とする、請求項10に記載の共重合体。

【請求項12】 前記式中において、xが約15～約50、yが約1、zが約1、aが約9、bが約15～約17、cが約3、dが約3であることを特徴とする、請求項11に記載の共重合体。

【請求項13】 約0.5重量%～約10重量%の不溶性顔料、約0.25重量%～約10重量%の請求項1に示す共重合体、及び水性キャリアを含む、インクジェット・プリンタ用水性インク組成物。

【請求項14】 前記共重合体成分において、親水性重合体セグメントの親水性単量体単位：疎水性重合体セグメントで表わされる重量比が約10：1～約100：1であり、疎水性重合体セグメント：安定化セグメントで表わされる重量比が約1：0.5～約1：5であることを特徴とする、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】 前記共重合体の親水性重合体セグメントが、アクリレート又はメタクリレート重合体であることを特徴とする、請求項14に記載のインク組成物。

【請求項16】 前記共重合体の疎水性重合体セグメントが、アクリロイル基又はメタクリロイル基を末端基とするポリジアルキルシロキサン高分子体であることを特徴とする、請求項15に記載のインク組成物。

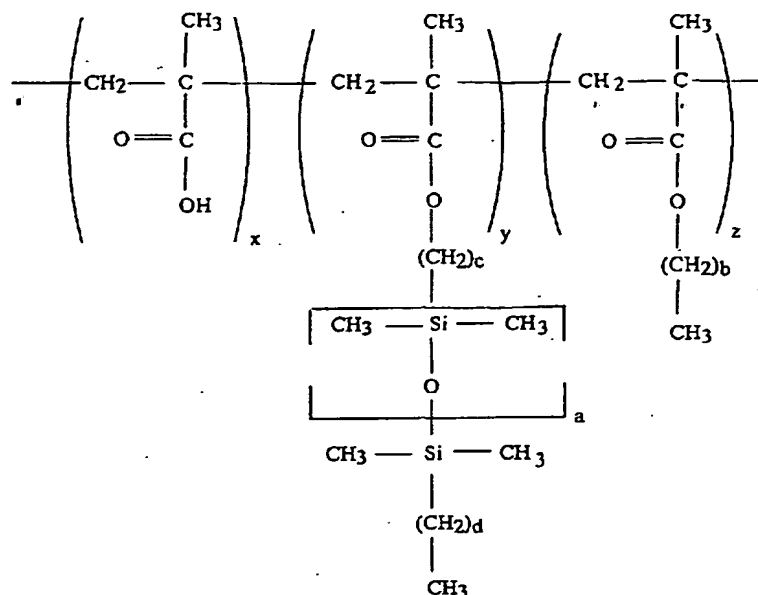
【請求項17】 前記共重合体の安定化セグメントが、ステアリアルアクリレート、ステアリアルメタクリレート、ラウリアルアクリレート、ラウリアルメタクリレート、ノニルフェノールアクリレート、ノニルフェノールメタクリ

レート、nが約1～約40であるノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)nメタクリレート；nが約1～約40であるノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)nアクリレート；nが約5～約40であるメトキシポリ(エチレンオキシ)nメタクリレート；nが約5～約40であるメトキシポリ(エチレンオキシ)nアクリレート；nが約1～約20であるステアリアルオキシポリ(エチレンオキシ)nメタクリレート；nが約1～約20であるステアリアルオキシポリ(エチレンオキシ)nアクリレート；フッ素化C1～C18アルキルメタクリレート；フッ素化C1～C18アルキルアクリレート；ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルメタクリレート；ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート、ポリ(プロピレングリコール)4-ノニルフェノールエーテルメタクリレート；ポリ(プロピレングリコール)4-ノニルフェノールエーテルアクリレート；末端にメタクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；末端にアクリルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレンオキシド；及びこれらの混合物からなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項16に記載のインク組成物。

40 【請求項18】 前記共重合体の疎水性セグメントが、約400～約2,000の分子量を有し、ジメチルポリシロキシ置換基を含有することを特徴とする、請求項17に記載のインク組成物。

【請求項19】 前記共重合体が下記の式の構造単位を主鎖に有することを特徴とする、請求項14に記載のインク組成物。

【化2】



式中、xは約5～約100、yは約1～約2、zは約1～約5、aは約3～約45、bは約3～約29、cは約2～約8、dは0～約7である。

【請求項20】 前記式中において、xが約15～約50、yが約1、zが約1、aが約9、bが約15～約17、cが約3、dが約3であることを特徴とする、請求項19に記載のインク組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット・プリンタ用の顔料インク組成物に使用する分散剤に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】 インクジェット印刷は、インクをノズルから紙又は他の印刷媒体に噴射することにより行われる。インクはノズルから媒体に向けて、各種の方法により噴射させることができる。例えば、静電印刷では、インクは静電場により噴射される。スクイーズ・チューブとして知られる他のインクジェット印刷の手順では、インク・ノズル中に圧電素子を使用している。圧電素子の電氣的歪みにより、インクがノズルを通して印刷媒体に移送される。サーマル又はバブル・インクジェット印刷として知られる他のインクジェット印刷の手順では、ノズル内で気相のバブルが膨張することにより、インクがノズルから印刷媒体に向けて噴射される。これら各種の印刷法については、ダーベック (Durbeck) 及びシャー

(Sherr) 編「ハード・コピー出力装置 (Output Hard Copy Devices)」、アカデミック・プレス (Academic Press) 1988年発行 (特に第13章「インクジェット印刷 (Ink Jet Printing)」参照) に記載されている。

【0003】 インクジェット・プリンタに使用するインク組成物は通常、脱イオン水、水溶性又は水と相溶性の有機溶媒、及び着色剤を含む。着色剤は可溶性の染料で

あることが多い。残念なことに、可溶性染料を含むインクには、耐水性が低い、耐光性が良くない、溶媒の蒸発や染料の溶解度の変化により噴射チャネル中に詰まりが生じる、染料が結晶する、印刷用紙上でのインクのにじみやフェザリングが生じる、熱安定性が低い、耐化学薬品性が低い、酸化しやすいなどの多くの問題がある。これらの問題の多くは、インク処方に使用する可溶性染料の代わりに不溶性の顔料を使用することにより最小限にとどめることができる。一般に、顔料は染料と比較して、良好な、耐水性、耐光性、熱安定性、酸化安定性、及びコーティング又は処理した紙にも普通紙にも適合するなどの優れた特性を有する。

【0004】 顔料インク組成物では、不溶性の顔料は一般に分散液中で重合体成分により安定化される。概して、水性媒体中で重合体によって安定化された顔料インクはほとんど、分散剤中の疎水性基が酸と塩基、電子ドナーとアクセプタ、ファンデアワールス力、又は物理的吸収によって、顔料粒子の表面に吸着したアンカーとして作用する静電安定化機構に従う。この種の系では、分散剤中の親水性基は水性媒体中に広がって分散剤を可溶性に維持し、粒子の凝集を防止する電氣的に立体構造の層を生じる。これにより、分散プロセスにおいては、顔料粒子と重合体、重合体と溶媒、及び顔料粒子と溶媒のそれぞれ間で、競合しながら分散が生じる。安定な重合体分散剤を形成するためには、いくつかの要因を考慮する必要がある。まず第1に、重合体はせん断力及び他の成分との分散競合に対抗するために、粒子の表面に強固に固定されなければならない。このためには、粒子表面と分散剤中の疎水性基との極性を注意深く一致させる必要がある。第2に、粒子を完全に被覆するため、分散剤中の疎水性基の同一性、長さ、及び重量を調節する必要がある。そのようにしないと、吸着された重合体が凝集剤として作用するからである。第3に、凝集をはねつけ

るために粒子の回りの必要とされる厚さの電氣的に立体構造を有する層が必要である。この複雑なバランスは、分散剤をインクに使用する場合、さらに複雑化する。これは、顔料インクには、補助溶媒、界面活性剤、脱泡剤、殺生剤、その他の添加剤を添加して、印刷特性、乾燥時間、及び保守特性を最適化するのが通常であるためである。これらの添加剤は、分散剤中のアンカー基と競合して、粒子表面に吸着する。これらの添加剤が存在すると、特に高温で重合体の媒体中での溶解度が減少し、そのため分散系を不安定にする。インク中の顔料分散液が不安定になると、インクジェット・プリンタのノズル中で顔料の凝集が起こり、結局、印刷工程に悪影響を与える。従来の技術によるほとんどの顔料分散液は、長期間（例えば6時間）空气中に放置されると、インクジェット・プリンタのノズルを詰まらせ元に戻らない。これらの相互に関係があつて、競合する力により、安定性に優れ、インクの耐水性が高く、プリンタの詰まりが最小限であり、かつ印刷密度に優れたインクジェット用の顔料インクのための重合体分散剤を処方することはきわめて困難であつた。

【0005】1992年2月4日付の、マー（Ma）ら米国特許第5,085,698号明細書には、顔料と、水性媒体と、安定化剤としてアクリル／アクリル酸ブロック共重合体とを含むインク組成物が開示されている。1993年6月22日付の、マー（Ma）ら米国特許第5,221,334号明細書も参照されたい。

【0006】1994年4月12日付の、ウィックラマナイケ（Wickramanayke）らの米国特許第5,302,197号明細書には、顔料分散液（顔料及び従来の分散剤）、水性キャリア媒体、及びポリオールと酸化アルキレンの縮合生成物と環状アミド誘導体を含む補助溶媒混合物を含む水性インクジェット組成物が記載されている。これらの組成物に使用される重合体分散剤は、好ましくは疎水性及び親水性セグメントを含有するブロック共重合体である。

【0007】1986年7月1日付の、オータらの米国特許第4,597,794号明細書には、親水性部分と疎水性部分を共に備える重合体分散剤を含有するインクジェット記録プロセスに使用するインクが記載されている。好ましい重合体分散剤は、N-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド部分を含有する。

【0008】1984年9月4日付の、アルバーツ（Alberts, et al.）らの米国特許第4,469,840号明細書には、織物加工に使用するグラフト重合体が開示されている。これらの重合体は、ジオルガノポリシロキサン成分、界面活性剤及び／又は水溶性ポリエーテル成分、ならびにこれら2成分を架橋するビニル化合物の重合単位を含んでいる。

【0009】1988年10月18日付の、ウー（Wo

o）らの米国特許第4,778,862号明細書には、塗料組成物のバインダとして使用される、アクリル樹脂、シリコン樹脂、及びフッ素化アルコールの合成について記載されている。

【0010】1994年5月10日付の、ショア（Shor）らの米国特許第5,310,778号明細書には、2本ロールミルに顔料と重合体分散剤を仕込み、成分を粉碎して混合物を得て、これを水性キャリア中に分散させるインクジェット用インクの製法が記載されている。この製法に有用であると開示されている重合体分散剤は、疎水性基と親水性基の両方を含有するグラフト又はブロック重合体である。

【0011】1995年5月23日付の、マー（Ma）らの米国特許第5,418,277号明細書には、フッ素化オキサゾリン又はオキサジンから調製したフッ素化ブロック共重合体を含む水性顔料インクが記載されている。

【0012】1994年12月21日付の、ビーチ（Beach）らの米国特許出願第08/360,200号明細書には、顔料インクに使用する安定化剤が記載されている。これらの安定化剤は、カルボン酸を含有する親水性重合体の主鎖を含み、この主鎖には、主鎖上のカルボン酸基と疎水性物質の官能基との反応により接続された疎水性基、オリゴマー又は重合体グラフト重合体がグラフトされている。このような安定化剤の例は、ポリアクリル酸と縮合した脂肪族又はアルキルアリアルアミン類、ポリアクリル酸と縮合した末端にアミンを有するアクリルエステル類、ポリアクリル酸と縮合した末端にアミンを有するポリオキシアルキレン重合体、及び酸含有疎水性セグメントと縮合したアミン重合体主鎖を含む。

【0013】1994年12月21日付の、ビーチ（Beach）らの米国特許出願第08/360,199号明細書には、水性キャリア、不溶性顔料、及び親水性重合体セグメントと加水分解に安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合体セグメントを含むブロック又はグラフト共重合体を含む、インクジェット・プリンタ用の水性インク組成物が記載されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】これらの参考文献のいずれにも、親水性重合体セグメントと、加水分解に安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合体セグメントと、安定化セグメントとを含む、本発明のグラフト共重合体が記載も示唆もされていない。これらの共重合体は、顔料インク組成物の分散剤として使用すると、組成物の安定性、耐水性、耐光性、光学密度、及びプリンタの保守特性の見地から、顕著な利点を示す。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、約1,500～約20,000の分子量を有し、(a)親水性重合体セグメントと(b)約400～約3,000の分子量を有

し、加水分解に対して安定なシロキシル置換基を有する疎水性重合体セグメントと、(c)約200～約2,000の分子量を有し、好ましくは反応性界面活性剤高分子体、保護コロイド高分子体、及び非シロキシル疎水性単量体からなる群から選択された安定化セグメントとを含む、インクジェット用インク組成物の分散剤として有用なグラフト共重合体に関する。

【0016】本発明はまた、これらの重合体分散剤を含有する水性インク組成物に関する。特に、インクジェット・プリンタに使用するこれらの組成物は、約0.5重量%～約10重量%の不溶性顔料、約0.25重量%～約10重量%の上記共重合体、及び水性キャリアを含む。

【0017】本明細書に使用した百分率及び比は、他に指定しない限り「重量%」及び「重量比」である。本明細書に使用した分子量は、他に指定しない限り数平均分子量である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、水性顔料インク組成物を安定化させるために使用する重合体分散剤、及びこれらの分散剤を含有する顔料インク組成物に関する。本発明の重合体は、約1,500～約20,000、好ましくは約2,000～約10,000、最も好ましくは約2,500～約5,000の分子量を有する。この重合体は、水性インク組成物中の顔料の分散を安定化させる機能を有する。またこの重合体は、プリンタの停止中においてノズルが乾燥した後に、顔料が再分散するのに役立つ。結局、この重合体は、インクに良好な耐水性、耐光性、及び優れた印刷特性及び光学密度特性を与える。

【0019】本発明の重合体は、親水性重合体セグメント、加水分解に安定なシロキシル置換基を有する疎水性セグメント、及び安定化セグメントの3つの異なるセグメントを含むグラフト共重合体である。これらの各セグメントにつき、下記に詳細に説明する。

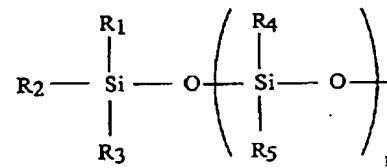
【0020】重合体の親水性部分は、インク組成物中の重合体の溶解度を制御する働きをする。一般に、親水性セグメントは、カルボン酸基、スルホン酸基などの酸性官能基を有し、例えば親水性単量体の重合によって調製される。適切な親水性重合体は、当業界で周知のものである。好ましい親水性セグメントは、カルボキシル置換基を含有する。好ましくは、親水性セグメントはアクリルもしくはメタクリル重合体、又はこれらの共重合体である。他の実施例では、親水性セグメントは、アクリル酸と例えばスチレンなどの他の単量体との共重合体など、セグメントの親水性の性質を妨害しないアクリル共重合体を含む。本発明に使用される親水性セグメントは、本明細書に参照として添付された1993年6月15日付、ディッカーら(Dicker, et al.)の米国特許第5,219,945号明細書、1992年2月4日付、マーら(Ma, et al.)の米国特許第5,085,698

号明細書、及び1993年6月22日付、マーら(Ma, et al.)の米国特許第5,221,334号明細書に開示されている。この親水性セグメントは、重合体分散剤全体に対して、約20重量%～約80重量%含有される。親水性セグメント自体は、分散剤に安定化機能を付与するように、十分長くなければならない。

【0021】疎水性セグメントは、加水分解に対して安定な直鎖又は分岐シロキシル置換基を含有する重合体又は共重合体を含む。このセグメントは、分散剤を顔料粒子の表面に吸着させるアンカーとして機能する。シロキシル置換基(シロキサン・オリゴマー)は下記の式を有する。

【0022】

【化3】

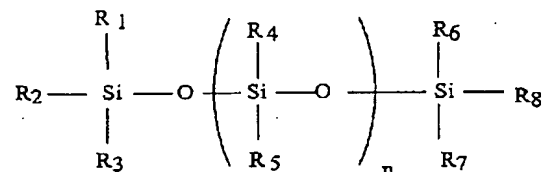


【0023】式中、nは約1～約50、好ましくは約2～約16、R1～R5はそれぞれ独立したアルキル基又はアリール基、好ましくは低級アルキル基(C1～C6)、フェニル基、もしくはベンジル基で、妨害しないような任意の基で置換されたものでもよい。分岐シロキシル置換基では、R4及び/又はR5はシロキシル置換基である。このシロキシル置換基は、末端に低級アルキル基を有するものが好適である。この式で、R1及びR3～R5はメチル基、すなわちシロキシル置換基がジメチルポリシロキサンであることが好ましく、R2は好ましくはブチル基である。末端にアクリロイル又はメタクリロイル基を有するポリジアルキルシロキサン高分子体は、疎水性重合体セグメントとして好ましい。シロキシル置換基は中性状態では水と反応しないため、加水分解に対して安定である。

【0024】好ましい疎水性重合体セグメントは、下記の式を有する高分子体から誘導される。

【0025】

【化4】



【0026】式中、nは約2～約16、Rはそれぞれ独立のベンジル基、シロキシル基、又は低級アルキル基(C1～C6、好ましくはC1～C4)である。この式で、R1及びR3～R7は好ましくはメチル基、R2は好ましくはブチル基、R8は好ましくはメタクリルオキ

シプロピル基である。

【0027】好ましい実施例では、疎水性セグメントはアクリレートもしくはメタクリレートエステル（オキシ又はチオ）、又はシロキシル置換基を有するアミド重合体（例えば、ポリアクリレートもしくはポリメタクリレートにグラフト重合したシロキサンオリゴマー）である。他のシロキシル置換基を有する好適な疎水性共重合体は、この業界の当業者に周知のものである。疎水性セグメントは、約400～約3,000、好ましくは約400～約2,000、さらに好ましくは約800～約1,200、最も好ましくは約900の分子量を有する。

【0028】共重合体の第3のセグメントは、本明細書では安定化セグメントと称するもので、これも分散剤を顔料粒子と結合させる働きをするとともに、重合体全体を安定化する効力を増大させる。安定化セグメントは、反応性界面活性剤、保護コロイド高分子材料、又は非シロキシル疎水性単量体のいずれかから選択するのが好ましい。このセグメントは、約200～約2,000、好ましくは約200～約1,000の分子量を有する。安定化セグメントは重合体残部中において重合することができる成分を有することが必要である。好ましい安定化セグメントは、アクリル基を含むことによりこのような重合を達成できる。反応性界面活性剤は、疎水性及び親水性の両成分を含有し、従来のような界面活性剤として機能するだけでなく、分散液中の不溶性粒子を効果的に、均一にコーティングする傾向がある。これらの物質は、非イオン性又は陰イオン性界面活性剤の特性を有する。保護コロイドは、セルロース（メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、及びヒドロキシエチルセルロース）、ポリビニルアルコール類、ならびにポリグリコール類から誘導された反応性重合体である。これらの生成物は、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、又はポリグリコール類に、水に対する反応性やある種の配合処方との不適合性などの欠点を付与することなく、保護特性を付与することができる。非シロキシル疎水性単量体は、長鎖脂肪酸族、長鎖アルコール類、及びアルキルアリアルアルコール類から誘導することができる。これらの物質の例には、ステアリアルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ノニルフェノールアクリレート、ノニルフェノールメタクリレートが含まれる。

【0029】安定化セグメントとして使用することのできる物質は、例えばモノマー・ポリマー・アンド・ダジャック・ラボラトリーズ社（Monomer-Polymer & Dajac Laboratories, Inc.）、フェスタヴィレ、ペンシルバニア及びアルドリッチ・ケミカル（Aldrich Chemical）、ミルオーキー、ウイスコンシンから市販されている。このような反応性界面活性剤の例には、ノニルフェノキシ

ポリ（エチレンオキシ）アクリレート（酸化エチレン1～約40モル含有）、ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）クロトネート（酸化エチレン約5～約40モル含有）、ビス〔ノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ）〕フマレート（酸化エチレン約5～約40モル含有）、フェノキシポリ（エチレンオキシ）アクリレート（酸化エチレン約5～約40モル含有）、パーフルオロヘプトキシポリ（プロピルオキシ）アクリレート、パーフルオロヘプトキシポリ（プロピルオキシ）メタクリレート、ソルビトールアクリレート、ソルビトールメタクリレート、アリルメトキシトリエチレングリコールエーテル、エチルスルホン酸ナトリウム、マレイン酸モノドデシル、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、3-スルホプロピルアクリレート、スルホン酸ビニルなどが含まれる。保護コロイド物質の例には、ヒドロキシエチルセルロースアクリレート、ヒドロキシエチルセルロースメタクリレート、メトキシポリ（エチレンオキシ）アクリレート（酸化エチレン約5～約40モル含有）、メトキシポリ（エチレンオキシ）メタクリレート（酸化エチレン約5～約40モル含有）、メチルセルロースアクリレート、メチルセルロースメタクリレート、メチルセルロースクロトネート、ステアリアルオキシポリ（エチレンオキシ）アクリレート（酸化エチレン1～約40モル含有）、ステアリアルオキシポリ（エチレンオキシ）メタクリレート（酸化エチレン約10～約40モル含有）などが含まれる。これらの物質の混合物も使用することができる。

【0030】本発明の重合体に使用することができる好ましい安定化セグメントには、ステアリアルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ノニルフェノールアクリレート、ノニルフェノールメタクリレート、 $n$ が約1～約40、好ましくは6～約15のノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ） $n$ メタクリレート； $n$ が1～約40、好ましくは約6～約15のノニルフェノキシポリ（エチレンオキシ） $n$ アクリレート、 $n$ が約5～約40、好ましくは約5～約15のメトキシポリ（エチレンオキシ） $n$ メタクリレート； $n$ が約5～約40、好ましくは約5～約15のメトキシポリ（エチレンオキシ） $n$ アクリレート； $n$ が約1～約20のステアリアルオキシポリ（エチレンオキシ） $n$ メタクリレート； $n$ が約1～約20のステアリアルオキシポリ（エチレンオキシ） $n$ アクリレート；パーフルオロ又は高度にフッ素化されたC1-C18アルキルメタクリレート；パーフルオロ又は高度にフッ素化されたC1-C18アルキルアクリレート（トリヒドロパーフルオロウンデシルメタクリレート、トリヒドロパーフルオロウンデシルアクリレートなど）；ポリ（プロピレングリコール）メチルエーテルメタクリレート；ポリ（プロピレングリコール）メチルエ

ーテルアクリレート；ポリ（プロピレングリコール）4-  
ノニルフェノールエーテルメタクリレート；ポリ（プロ  
ピレングリコール）4-ノニルフェノールエーテルア  
クリレート；末端にメタクリルオキシ基とトリメチルシ  
ロキシ基を有するポリエチレンオキシド；末端にアクリ  
ルオキシ基とトリメチルシロキシ基を有するポリエチレ  
ンオキシド；などが含まれる。特に好ましい安定化セグ  
メントには、ステアシルメタクリレート（分子量約32  
5）、ステアシルアクリレート、ラウリルメタクリレ  
ート、ラウリルアクリレート、ノニルフェノキシPEG-  
10メタクリレート、末端にトリメチルシロキシ基を有  
するPEG4-5メタクリレート、PPG-4ノニルフェ  
ノールアクリレート、及びトリヒドロパーフルオロウ  
ンデシルメタクリレートが含まれる。ステアシルメタク  
リレートが特に好ましい。これらの混合物も使用すること  
ができる。

【0031】本発明のグラフト共重合体は、本明細書に  
参照として添付されたスティーブン（Steven）の「ポリ  
マー・ケミストリー（Polymer Chemistry）」序説（オ  
ックスフォード・ユニバーシティ・プレス（Oxford U  
niversity Press）、1990年刊行）に記載されたよう  
な標準的な合成法により生成することができる。フリー  
ラジカル重合が好ましい重合法である。このようなフリー  
ラジカル重合反応は反応開始剤と連鎖移動剤を使用し  
重合体の分子量を制御する。本発明では、使用する  
反応物質に適合するものであれば、業界で周知の従来の  
どのようなフリーラジカル開始剤と連鎖移動剤を使用で  
きる。好ましいフリーラジカル開始剤はアゾ型又は過酸  
化物型（好ましくはアゾ型）であり、好ましい連鎖移動  
剤は、C4～C18（好ましくはC12～C16）のアル  
キルチオール基である。特に好ましいものは、n-C  
12チオールである。

【0032】本発明のグラフト共重合体分散剤は、粒子  
の安定性を得るために比較的低分子量であり、安定な  
インクジェット印刷用インクに使用するために粘度が低い  
必要がある。このため、共重合体を生成するための極性  
溶媒重合法が選択される。このような方法により、得ら  
れる共重合体だけでなく、すべての出発原料（フリー  
ラジカル開始剤、疎水性及び親水性単量体、ならびに連  
鎖移動剤）の溶解性を維持することにより、共重合体の  
分子量と均一性が制御される。合成された共重合体は、  
インクジェット印刷用に処方するために、水性媒体に懸  
濁させる必要があるため、反応混合物中の極性有機溶媒  
から共重合体を回収し、水に溶解させる必要がある。代  
表的な極性重合溶媒からの共重合体回収方法は、以下の  
工程を含む。

1. 共重合体の溶液をヘキサンなどの非溶媒に添加し  
て、溶液から重合体を沈殿させ、これにより共重合体を  
精製し、

2. 沈殿物を真空ろ過し、

3. 共重合体沈殿物を乾燥する。

【0033】次に共重合体粉末を水性塩基に溶解して、  
インクジェット印刷用インクの生成に使用することがで  
きる。この方法はコストが高く、不必要に複雑である。

【0034】極性有機重合溶媒から共重合体の分散剤を  
回収するための好ましい方法は、共重合体の分散剤をた  
だ回収するだけでなく、これらの分散剤から生成される  
インクジェットインクがサテライトやスプラッタを形成  
10 するのを減少させるような、印刷品質を改善するもので  
ある。具体的には、これらの好ましい方法は下記の工程  
を含む。

1. 溶媒を蒸発させた後、水性塩基に溶解し、

2. 溶媒を交換する。

【0035】溶媒蒸発及び溶解工程では、真空トレイ乾  
燥、回転蒸発乾燥、ドラム乾燥、回転円筒真空乾燥、又  
は噴霧乾燥など、共重合体の溶液を乾燥粉末に変換する  
標準的な方法により、極性溶媒を最初に共重合体から蒸  
発させる。次に、乾燥した共重合体粉末を水性塩基に溶  
20 解して、インクジェット用の顔料のインクの生成に使用  
できるようにする。

【0036】溶媒交換法工程では、重合反応器中の極性  
溶媒の約35%～約60%（好ましくは約50%）を蒸  
留により除去し、脱イオン水と水性塩基（例えば、KOH  
溶液）を加えてpHを約4.5～約6.5、好ましく  
は約5に調節する。沸点が水より低い極性溶媒の場合  
は、温度が全ての極性溶媒が除去される約100℃に達  
するまで、溶媒を蒸留させるためにこの混合物の温度を  
ゆっくり上昇させる。（この工程は、極性溶媒の沸点が  
30 水の沸点より高い場合には用いることができない。）さ  
らに水性塩基（例えば、KOH溶液）をこの溶液に加えて、  
pHを約7～約8.5、好ましくは約7.5に上昇  
させる。次いで、この溶液はインクジェット用の顔料イ  
ンクの処方に使用される。

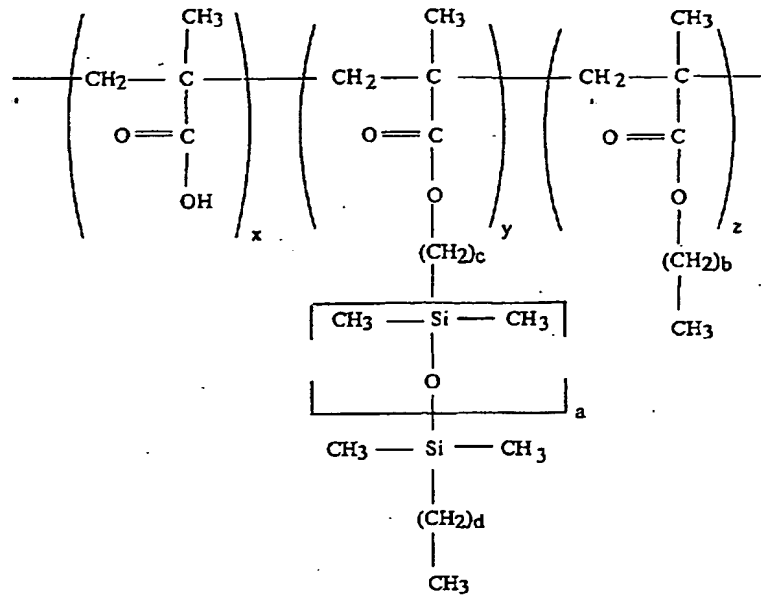
【0037】分散剤重合体の分子量は、約1,500～  
約20,000、好ましくは約2,000～約10,0  
00である。重合体分散剤中の成分の重量比は、疎水性  
重合体セグメント約1に対して親水性単量体単位約10  
～約100であるのが好ましく、より好ましくは疎水性  
40 重合体セグメント約1に対して親水性単量体単位約15  
～約50である。疎水性重合体セグメントと安定化セグ  
メントの重量比は、疎水性重合体セグメント：安定化セ  
グメントで表わすと、約1：0.5～約1：5（好ま  
しくは1：1）である。

【0038】本発明の特に好ましい重合体分散剤は、主  
鎖に下記の構造式を有するものである。

【0039】

【化5】





【0040】式中、xは約5～約100、好ましくは約15～約50；yは約1～約2、最も好ましくは約1；zは約1～約5、好ましくは約1～約2、最も好ましくは約1；aは約3～約45、好ましくは約3～約24、最も好ましくは約9；bは約3～約29、好ましくは約5～約17、最も好ましくは約15～約17；cは約2～約8、好ましくは約3；dは0～約7、好ましくは約3である。ここで、本発明の分散剤の末端基は限定されないことが注目されるべきである。説明の目的で、末端は水素と同様、チオ置換炭化水素を含むことができる。さらに、x、y、及びzで表わされるすべての構造単位が重合体の主鎖を通じてランダムに分散したものの、本発明の範囲内であることが注目されるべきである。

【0041】本発明の水性インク組成物は、約0.5%～約10%の不溶性顔料、約0.25%～約10%、好ましくは約0.5%～約5%の上述の重合体分散剤、及び水性キャリアを含む。

【0042】本発明の水性インクに使用するためには、多種類の有機又は無機顔料を単独又は組み合わせて選択することができる。顔料を選択する上での重要な基準は、水性媒体に分散しなければならないということである。本明細書で使用する「顔料」の用語は、不溶性の着色剤をいう。インクがインクジェット印刷装置、特に直径が通常約10μm～50μmの噴射ノズル中を自由に流動することができるように、顔料の粒子は十分小さい必要がある。粒径はまた、顔料の分散安定性に影響を与える、この分散安定性はインクの耐用寿命を通じて重要である。有用な粒径の範囲は、約0.05μm～約15μmである。好ましくは、顔料の粒径の範囲は、約0.05μm～約5μm、最も好ましくは約0.05μm～約1μmである。有用な顔料は、本明細書に参照として添付された1992年2月4日付、マーラ (Ma, et al.) の米国特許第5,085,698号明細書に記載さ

れている。

【0043】選択された顔料は乾燥した形態でも湿潤した形態でも使用することができる。例えば、顔料は通常水性媒体中で製造され、水を含んだプレスケーキとして得られる。このプレスケーキの形態では、顔料は乾燥状態の場合のように凝集しない。したがって、水を含んだプレスケーキの形態の顔料は、乾燥した顔料を使用した場合のようにインクの製造工程において解凝集を行う必要がない。

【0044】金属又は金属酸化物の微粒子も本発明の実施に使用することができる。例えば、金属及び金属酸化物は、磁気インクジェット用インクの製造に適している。微粒子の酸化物、例えば、シリカ、アルミナ、チタニアなども使用することができる。さらに、微粉碎した金属粒子、例えば銅、鉄、鋼鉄、アルミニウム、及び合金類は、適切な用途のために選択することができる。

【0045】本発明に使用することのできる顔料には、例えば、アゾ・レーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料；ペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインディゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料などの多環式顔料；染料レーキが含まれる。有用な有機顔料には、ニトロ顔料；ニトロソ顔料；アニリンブラック；デライト蛍光顔料が含まれる。好ましい顔料は、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラックである。本発明において使用することのできる市販の入手可能な顔料の例には、商標名Heliogenブルー L 6901F (BASF)、商標名Heliogenブルー NBD 7010 (BASF)、商標名Heliogenブルー K 7090 (BASF)、商標名Heucophthalブルー G XBT-583D (ヒューバック)、商標名Irgaliteブルー 4BL (チバ・ガイギー)、商標名Qui

ndo マゼンタ (モベイ)、商標名 Indofast  
ブリリアント・スカーレット (モベイ)、商標名 Hostaperm, スカーレット GO (ヘキスト)、パーマネント・ルビン F6B (ヘキスト)、商標名 Monastral スカーレット (チバ・ガイギー)、商標名 Raven 1170 (コル・ケム)、スペシャル・ブラック 4A (デグサ)、ブラック FW18 (デグサ)、商標名 Sterling NSブラック (キャボット)、商標名 Sterling NSX 76 (キャボット)、商標名 Monarch 880 (キャボット)、商標名 Tipure R-101 (デュポン)、モガル L (キャボット)、BK 8200 (ボール・ウーリッチ)、商標名 Helio gen グリーン K 8683 (BASF)、商標名 Helio gen グリーン L9140 (BASF)、商標名 Monastral レッドB (チバ・ガイギー)、商標名 Monastral バイオレットR (チバ・ガイギー)、商標名 Hostaperm オレンジ GR (ヘキスト)、商標名 Paliogen オレンジ (BASF)、L75-2377 イエロー (サン・ケム)、L74-1357 イエロー (サン・ケム)、商標名 Hostaperm イエロー H4G (ヘキスト)、商標名 Igrazin イエロー 5GT (チバ・ガイギー)、パーマネント イエロー G3R-01 (ヘキスト)、商標名 Novoperm イエロー FGL (ヘキスト)、商標名 Chromophthal イエロー 3G (チバ・ガイギー)、ハンザ イエローX (ヘキスト)、商標名 Dalamar イエローYT-858-D (ヒューパック)、ハンザ ブリリアント イエロー 5GX-02 (ヘキスト) などがある。

【0046】インクに使用する顔料の量はその構造により異なるが、一般に顔料はインク組成物の重量に対して約0.5%~約10%、好ましくは約2%~約6%の範囲で使用する。顔料：分散剤の比(重量)は、好ましくは約3：1であるが、約1：1~約6：1の間で変えることができる。

【0047】本発明のインク組成物の第3の成分は水性キャリア媒体で、一般に組成物に対して約80%~約99%存在する。水性キャリア媒体は、水(好ましくは脱イオン水)と、好ましくは少なくとも1種類の水溶性有機溶媒とを含む。適切なキャリア混合物の選択は、用いられる特定の用途における必要条件、例えば望ましい表面張力及び粘度、選択した顔料、インクの必要な乾燥時間、ならびにインクが印刷される紙の種類などに依存する。選択することができる水溶性有機溶媒の代表例としては、(1)メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどのア

ルコール類；(2)アセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類又はケトアルコール類；(3)テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；(4)酢酸エチル、乳酸エチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類；(5)エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコールなどの多価アルコール類；(6)エチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、プロピレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、ジエチレングリコールジメチル(又はジエチル)エーテルなどのアルキレングリコール類から誘導された低級アルキルモノ又はジエーテル類；(7)ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの窒素含有環式化合物；(8)ジメチルスルホキシド、テトラメチルスルホンなどのイオウ含有化合物がある。他の有用な有機溶媒には、ラクトン類及びラクタム類がある。

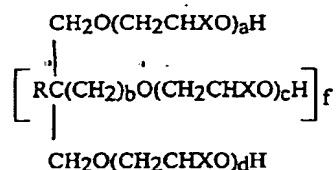
【0048】好ましい水溶性有機溶媒には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、同族列ジオールなどのジオール類；ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエーテル類；グリセロール；ポリエチレングリコールなどのポリアルキルグリコール；エチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、ジエチレングリコールメチル又はエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチル又はモノエチルエーテル、などの多価アルコールの低級アルキルエーテル類；が含まれる。特に、好ましい有機溶媒には、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びテトラエチレングリコールが含まれる。

【0049】本発明では、これらの溶媒の混合物も使用することができる。本発明に使用する特に好ましい有機溶媒は1, 3-プロパンジオール又は1, 4-ブタンジオールで、これらは単独でも、他の有機溶媒、特に

(1)約200~約600の分子量(ポリエチレングリコール200-600が特に好ましい)を有するポリプロピレングリコール、及びポリエチレンポリプロピレングリコールの混合物、又は(2)下記の式を有するポリオールと酸化アルキレンとの縮合生成物と、混合して使用することができる。

【0050】

## 【化6】



【0051】式中、Xは水素又はメチル基、RはH、CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>、又はCH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sup>e</sup>H；bは0又は1；a+d+f(c+e)は約2〜約100；fは約1〜約6である。このようなポリオールと酸化アルキレンとの縮合生成物の例としては、ニュージャージー州Patersonのリポ・ケミカルズ(Lipo Chemicals Co.)から市販されているリポニック(Liponic)EG-1が挙げられる。ここで、RはH、bは0、fは1、XはH、a+d+f(c+e)は26である。

【0052】水性キャリア媒体が水と有機溶媒の混合物を含有する場合、その混合物は通常、水約25%/有機溶媒約75%、〜水約95%/有機溶媒約5%を含有する。好ましい重量比の範囲は、水約50%/有機溶媒約50%、〜水約95%/有機溶媒約5%である。百分率は、組成物全体ではなく、水性キャリア媒体の全重量に基づくものである。

【0053】本発明のインク組成物は、本明細書に参照として添付された1992年2月4日付、マー(Ma)らの米国特許第5,085,698号明細書に記載されたものなど、当業界で知られている方法によって製造することができる。インクは、顔料、分散剤、及び脱イオン水を磨粉機で混合して、濃縮物を生成する方法により製造するのが好ましい。この顔料濃縮物を、適当な粒径が得られるまで粉碎する。次にこの濃縮物を水で希釈し、適当な処方成分を添加して所定のインクを得る。所望により、界面活性剤を添加してインクの表面張力を変化させ、紙への浸透を制御することができる。好適な界面活性剤には、非イオン性、両性、及びイオン性界面活性剤が含まれる。他の添加剤、例えば殺生剤、湿潤剤、キレート剤、粘度調整剤なども、当業界で確立した濃度でこのインク組成物に添加することができる。

【0054】インクジェット用の顔料インクを生成する方法では、通常粉碎ミルを使って粒径を減少させることが必要である。インクが2年以上の保存寿命があるという必要条件を満たすには、顔料の粒径の中央値が約200nm未満、好ましくは約140nm未満であることが必要である。このような粒径は、小さい粉碎媒体を使用して顔料粒子を高範囲にせん断することにより得られる。顔料インクの調製に使用する代表的な媒体には、ステンレス・スチール、ケイ酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、及びガラスの球状粒子が含まれる。この粉碎工程で使用する表面積の大きい微粒子は、摩耗してインク

分散液中に混入し、最終処方を汚染することがある。この汚染は、種類と量にもよるが、インクの特性に悪影響を与えることがある。例えば汚染により、媒体が処方の化学薬品と反応することによりpHが変化したり、インクろ過が困難になったり、印刷カートリッジの耐用寿命を通じてのインク機能の安定性低下などが生じる。好ましい粉碎媒体は、高度に平滑で均一な表面を有する高密度で高硬度の球状セラミック粒子である。本発明のインクの製造に使用するために特に好ましい粉碎媒体は、日本化学陶業が製造し、フィラデルフィアのSEファイアストーン・アソシエーツ(S.E. Firestone Associates)がYTZセラミック・ビーズの名称で市販している材料である。この材料は、高純度の酸化ジルコニウムのコアをイットリウム処理して耐摩耗性を高めた球状のセラミック粒子である。この粒子は完全な球形で、きわめて平滑で均一な表面を有し、密度が6.0g/cm<sup>3</sup>、硬度が91である。このような材料の製法の例については、本明細書に参照として添付された1982年11月25日公開の特開昭57-191234号明細書及び1981年11月11日公開の特開昭56-145118号明細書に記載されている。

## 【0055】

【実施例】下記の例は、本発明の重合体分散剤とインク組成物の製造及び使用法を詳細に示すものである。これらの詳細な説明は、上記の説明の更に一般的な範囲内にあり、これを例示するものである。これらの例は説明の目的のみに示されたものであり、本発明の範囲を限定するものではない。

## 【0056】実施例1

30 本発明の重合体分散剤は、下記の方法により製造した。

【0057】メタクリル酸22.8g(265ミリモル)、末端基にモノメタクリルオキシプロピル基を有するポリジメチルシロキサン(PDMS-MA)7.84g(8.7ミリモル、分子量900)、ノニルフェノールPEG-10メタクリレート6.33g(8.7ミリモル)、ドデカンチオール2.06g(9.9ミリモル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチレート(V-601)0.64g(2.84ミリモル)、及びイソプロピルアルコール100mlをアルゴンで脱気(一部排気後ファイアストーン・バルブ(Firestone Valve)を使用してアルゴンを充填する工程を反復)した後、70℃で16時間加熱した。この混合物を室温に冷却した後、1.0リットルのヘキサンに高速で攪拌しながらゆっくり添加した。得られた固体を減圧濾過により分離し、真空中において80℃で一夜乾燥した。反応収率は85%〜90%であった。この共重合体の特性は、プロトンNMR及びGPCによって決定した。

【0058】共重合体分散剤の原液は、下記のようにして調製した。脱イオン水40gを入れた400mlビーカーを、マグネチック・スター付のホット・プレート

50

上に載置した。共重合体12gを攪拌しながらビーカー中に加えた後、この系に20%KOH溶液18gを加えた。この混合物を50℃で2時間加熱した。20%KO

(分散液の調製)

(調製A)

成分	量
カーボンブラック	27.0g

(デグサ社、スペシャル・ブラック4A)

MAA-PDMS-	
ノニルフェノール-PEG10MAの共重合体原液	75.0g
脱イオン水	52.4g
エチレングリコール	25.6g

(調製B)

成分	量
カーボンブラック (デグサ社、FW18)	20.3g

MAA-PDMS-	
ノニルフェノール-PEG10MAの共重合体原液	67.5g
脱イオン水	92.2g

【0060】上記AとBは、下記のようにして調製した。成分をあらかじめ塊が見えなくなるまで機械的に攪拌することによって前混合した。この混合物を、10～12メッシュのケイ酸ジルコニウム・ショット付のシエグバリ (Szegvari) 磨砕機モデル01std型で700rpmの速度で分散させた。この磨砕工程は、通常最低1時間行うが、温度を制御してこれより長時間行うこともできる。得られたカーボンブラック分散混合物を磨砕

成分	量
プレミックス分散液調製A	38.0g
エチレングリコール	19.5g
脱イオン水	75.0g
Proxel GXL	0.27g

インクの最終pHを20%KOH溶液を添加して8.0に調節した。このインクを最終のフィルタが1.2μmである一連のフィルタにより過した。リーズ・アンド・ノースロップ・マイクロトラック (Leeds and Northrop Microtrac) UPA150を用いて測定した粒径の中央値は、約190nmであった。

【0062】(インクB) 分散剤として、MAA-PDMS-末端にトリメチルシロキシ基を有するPEG(4-5)メタクリレートの共重合体を使用した以外は、上記インクAと同様の手順によりインク組成物を調製した。

成分	量
プレミックス分散液調製B	83.3g
ジエチレングリコール	15.0g
テトラエチレングリコール	5.0g
脱イオン水	96.3g
Proxel GXL	0.4g

20%KOH溶液を添加して、インクの最終pHを8.0に調節した。このインクを最終のフィルタが1.2μm

H溶液を添加してpHを7.5に調節した。次に脱イオン水を加えて原液全体の重量を100gとした。

【0059】

機から取り出し、脱イオン水を加えて最終固形分17.5%のプレミックスを得た。

【0061】(インクA) 濃縮されたプレミックス分散液の調製Aを、エチレングリコールと脱イオン水とで混合してインクを製造した。ゼネカ (Zeneca) から市販されている殺生剤である商標名Proxel GXLも添加した。この処方下記のとおりである。

【0063】(インクC) 分散剤として、MAA-PDMS-ステアリルメタクリレートの共重合体を使用した以外は、上記インクAと同様の手順でインクを調製した。

【0064】(インクD) 分散剤として、MAA-PDMS-PPG-4-ノニルフェノールアクリレートの共重合体を使用した以外は、上記インクAと同様の手順でインクを調製した

【0065】(インクE) 濃縮プレミックス分散液の調製Bをジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、及び脱イオン水と混合してインクを調製した。

mである一連のフィルタでろ過した。粒径の中央値は約140nmであった。

【0066】（インクF）分散剤として、MAA-PDMS-末端にトリメチルシロキシ基を有するPEG4-5メタクリレート共重合体を使用した以外は、上記インクEと同様の手順でインクを調製した。

【0067】（インクG）分散剤として、MAA-PDMS-ステアリルメタクリレートの共重合体を使用した以外は、上記インクEと同様の手順でインクを調製した。

【0068】（インクH）分散剤として、MAA-PDMS-PPG-4-ノニルフェノールアクリレートの共重合体を使用した以外は、上記インクEと同様の手順でインクを調製した。

【0069】（インクの印刷試験）レックスマーク・インターナショナル（Lexmark International）製IBMモデルIJ4076を用いて、上記インクの印刷試験を行なった。印刷サンプルはIBMマルチシステム上質紙に印刷し、下記の手順により試験を行なった。

光学密度：マクベス（Macbeth）濃度計を用いて測定した。全てのインクが良好な光学密度を示した。

耐水性：印刷サンプルを脱イオン水に5分間浸漬した。乾燥後、サンプルの光学密度を測定し、浸漬前の光学密度と比較した。浸漬したサンプルの光学密度は、浸漬前の光学密度の99～100%であった。

保守試験：レックスマーク（Lexmark）4076プリントヘッドのキャッピング・ステーションは、プリンタが印刷していないときにキャップを外したままにすると使用不能になる。プリンタを外気条件で6時間スタンドバイ・モードのままにした。次にプリンタを始動して、プリントヘッドの56本のノズルそれぞれが、6750回ずつ加熱されるように運転した。プリントヘッドのノズルの回復を観察し、詰まりがあるかどうかを調べた。これらの試験の結果、本発明のインクを使用した場合、プリントヘッドの56本すべてのノズルが回復していることがわかる。

安定性試験：インクを60℃のオープンに入れて、安定性を試験した。粒径の変化を毎週、5週間にわたってモニターした。粒径の変化はほとんど見当たらなかったか、あってもごく僅かであった。

乾燥時間試験：本発明のインクは良好な乾燥時間を示し、実際に、安定化セグメントを含まない分散剤を使用した同様なインクよりも短時間であった。

#### 【0070】実施例2

本発明の第2の重合体分散剤は、下記により製造した。

【0071】メタクリル酸22.8g（265ミリモル）、末端基にモノメタクリルオキシプロピル基を有するポリジメチルシロキサン（PDMS-MA）7.84g（8.7ミリモル、分子量900）、ステアリルメタクリレート2.95g（8.7ミリモル）、ドデカンチオール2.06g（9.9ミリモル）、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート0.64g（2.84ミ

リモル）、及びイソプロピルアルコール100mlをアルゴンで脱気（一部排気した後ファイアストーン・バルブ（Firestone Valve）を使用してアルゴンを充填する工程を反復）した後、70℃で16時間加熱した。この混合物を室温に冷却した後、1.0リットルのヘキサンに高速で攪拌しながらゆっくり添加した。得られた固体を減圧濾過により分離し、真空中において80℃で一夜乾燥した。反応収率は約85%であった。この共重合体の特性は、プロトンNMR及びGPCで決定した。

【0072】この重合体分散剤を前記で説明したように顔料インク組成物に処方した。このインク組成物は、安定性、印刷特性、耐水性、耐光性、光学密度、及び使用中のプリンタでの保守特性がともに優れていた。

#### 【0073】実施例3

本発明の第3の重合体分散剤は下記のように製造した。

【0074】メタクリル酸114.1g（1325ミリモル）、末端基にモノメタクリルオキシプロピル基を有するポリジメチルシロキサン（PDMS-MA）39.2g（43.6ミリモル、分子量900）、ドデカンチオール10.32g（50ミリモル）、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート3.26g（14.16ミリモル）、及びイソプロピルアルコール（IPA）560mlをアルゴンで脱気（一部排気した後ファイアストーン・バルブ（Firestone Valve）を使用してアルゴンを充填する工程を反復）した後、70℃で7時間加熱した。得られた共重合体は、残留単量体が1%未満であった。

【0075】この共重合体は、複数バッチのIPA溶液中の共重合体採取し、リトルフォード・デイ（Littleford Day）ドライヤ（モデルM-5-G）でIPAを蒸発させることにより、反応混合物から回収することができた。次に乾燥した重合体粉末を塩基性水溶液に溶解してpHを7.5に調節し、酸性重合体の濃度を12%とした。これを、共重合体原液をインクジェット用インクの調製に使用した。

【0076】共重合体物質は、IPA溶液中の重合体アリコート250gを採取し、80mlのイソプロピルアルコールを蒸留して除去することにより回収することもできた。つぎに、脱イオン水400ml、20%KOH溶液6mlを加えて、溶液のpHを約5に調節した。さらに、溶液の温度をゆっくり上昇させて、バッチの温度が約100℃に達するまで水とイソプロピルアルコールの共沸混合物を蒸留し、イソプロピルアルコールを全て除去した。次に、水溶性塩基を溶液に加えてpHを7.5とし、酸性重合体の濃度を12%とした。この溶液をインクジェット用インクの処方に使用した。

【0077】この重合体分散剤を前述したように顔料インク組成物に処方した。このインク組成物は、安定性、印刷特性、耐水性、耐光性、光学密度、及び使用中のプリンタでの保守特性がともに優れていた。特に、サテラ

イト及びスパッタの減少により、印刷特性が改善された。この印刷特性の改善は、非溶媒沈殿法と比較して、溶媒蒸発又は溶媒交換共重合体回収法を採用することにより、共重合体の低分子量部分が残存することによる。

【0078】

【発明の効果】以上のように、本発明の顔料インク用重

合体分散剤は、水性インク組成物中の顔料の分散を安定化させるように機能する。またこの重合体分散剤は、プリンタの停止中においてノズルが乾燥した後に、顔料が再分散するのに有効である。その結果、この重合体分散剤は、インクに良好な耐水性、耐光性、及び優れた印刷特性及び光学密度特性を与える。

---

フロントページの続き

(72)発明者 アンナ・マリー・ピアソン  
アメリカ合衆国 40475 ケンタッキー、  
リッチモンド、ナンバー 3、 ガーデン・  
シティ・ドライブ 470

(72)発明者 ジン・シャオ・スン  
アメリカ合衆国 40517 ケンタッキー、  
レキシントン、ナンバー139、 テイツ・  
クリーク・ロード 3543

(72)発明者 リチャード・ビー・ワトキンス  
アメリカ合衆国 40601 ケンタッキー、  
フランクフォート、ワーウィック・レーン